

GASOLINE FRACTION REFORMING CATALYST

Publication number: RU2145518 (C1)

Publication date: 2000-02-20

Inventor(s): SHAKUN A N; FEDOROVA M L

Applicant(s): OOO NVF KATALIZATOR

Classification:

- **international:** *B01J23/42; C10G35/09; B01J23/42; C10G35/00; (IPC1-7): B01J23/42; B01J101/32; B01J101/50; B01J103/54; B01J103/56; B01J105/84; B01J23/42; C10G35/09*

- **European:**

Application number: RU19980122914 19981217

Priority number(s): RU19980122914 19981217

Abstract of RU 2145518 (C1)

FIELD: catalysts for petrochemical processes. SUBSTANCE: catalyst is distinguished by being consisted of mixture of aluminum, titanium, and manganese oxides at weight ratio 1:(0.0002-0.05): (0.0004-0.0015). EFFECT: increased catalyst stability. 3 cl, 1 tbl, 16 ex

Data supplied from the *esp@cenet* database — Worldwide



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 145 518** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) МПК⁷ **B 01 J 23/42, C 10 G 35/09// (B
01 J 23/42, 103:56, 105:84,
101:32, 101:50, 103:54)**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 98122914/04, 17.12.1998
(24) Дата начала действия патента: 17.12.1998
(46) Дата публикации: 20.02.2000
(56) Ссылки: US 4588497 A, 13.05.86. SU 775880 A, 07.02.83. RU 2051736 C1, 10.01.96. US 4566967 A, 28.01.86. US 4588495 A, 13.05.86. WO 97/00306 A1, 03.01.97. EP 0068708 A, 05.01.83.
(98) Адрес для переписки:
350080 Краснодар, а/я 1928

(71) Заявитель:
Общество с ограниченной ответственностью
Научно-внедренческая фирма "Катализатор"
(72) Изобретатель: Шакур А.Н.,
Федорова М.Л.
(73) Патентообладатель:
Общество с ограниченной ответственностью
Научно-внедренческая фирма "Катализатор"

(54) КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ

(57) Реферат:
Изобретение относится к катализаторам риформинга и может использоваться в нефтепереработке и нефтехимии. Описывается катализатор для риформинга бензиновых фракций, содержащий платину, рений, хлор на оксидном носителе. В качестве

носителя используется композиция оксидов алюминия, титана и марганца при массовом соотношении $Al_2O_3 : TiO_2 : MnO_2 = 1 : (0,0002 - 0,05) : (0,0004 - 0,0015)$. Технический результат - повышение стабильности катализатора. 2 з.п.ф-лы, 1 табл.

RU 2 145 518 C1

RU 2 145 518 C1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 145 518** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) Int. Cl.⁷ **B 01 J 23/42, C 10 G**

**35/09// (B 01 J 23/42, 103:56,
105:84, 101:32, 101:50, 103:54)**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 98122914/04, 17.12.1998

(24) Effective date for property rights: 17.12.1998

(46) Date of publication: 20.02.2000

(98) Mail address:
350080 Krasnodar, a/ja 1928

(71) Applicant:
Obshchestvo s ogranichennoj
otvetstvennost'ju Nauchno-vnedrencheskaja
firma "Katalizator"

(72) Inventor: **Shakun A.N.,
Fedorova M.L.**

(73) Proprietor:
Obshchestvo s ogranichennoj
otvetstvennost'ju Nauchno-vnedrencheskaja
firma "Katalizator"

(54) **GASOLINE FRACTION REFORMING CATALYST**

(57) Abstract:

FIELD: catalysts for petrochemical
processes. SUBSTANCE: catalyst is
distinguished by being consisted of mixture

of aluminum, titanium, and manganese oxides
at weight ratio
1:(0.0002-0.05):(0.0004-0.0015). EFFECT:
increased catalyst stability. 3 cl, 1 tbl, 16 ex

RU 2 145 518 C1

RU 2 145 518 C1

Изобретение относится к катализаторам для риформинга бензиновых фракций и может быть использовано в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности.

Известен катализатор для риформинга бензиновых фракций (патент США N 4299689, C 10 G 35/09, 1981 г.), содержащий активные компоненты на носителе - оксиде алюминия, модифицированном 0,2 мас.% железа.

Недостатком такого катализатора является его низкая стабильность. Так, при риформинге бензиновой фракции 85 - 180°C при температуре 500°C, давлении 2,0 МПа на катализаторе состава, мас. %:

Платина - 0,4
Рений - 0,4
Хлор - 1,0
Носитель - 98,2

Октановое число катализата через 24 часа работы равно 89,5 пунктов (п.) по моторному методу (м.м.), а через 180 часов работы оно падает до 84 п.м.м.

Известен катализатор для риформинга бензиновых фракций, содержащий активные компоненты на носителе, представляющем собой смесь оксидов алюминия и кремния с нанесенным на него рением (патент США N 4298461, C 10 G 35/06 1981г.).

Недостатком этого катализатора является его низкая стабильность. Так, в процессе риформинга бензиновой фракции 85 - 180°C при температуре 500°C, давлении 2,0 МПа на катализаторе состава, мас. %:

Платина - 0,4
Рений - 0,4
Хлор - 0,8

Носитель (смесь 80 мас.% Al_2O_3 и 20 мас.% SiO_2 с 2 мас.% рения) - 98,4

Октановое число катализата через 24 часа работы равно 90 п.м.м., а через 180 часов работы оно падает до 82,5 п.м.м.

Наиболее близкий является катализатор риформинга бензиновой фракции, содержащий активные компоненты на носителе, представляющем собой смесь оксидов: $xAl_2O_3 \cdot yRe_2O_7$, где x и y - весовые коэффициенты: $x = 1,0$; $y = 5 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-4}$. (патент США N 4588497, 1986 г.)

Недостатком данного катализатора является его низкая - стабильность.

Предлагаемый катализатор для риформинга бензиновых фракций содержит платину, рений, хлор или платину, рений, хлор и промотор на оксидном носителе, представляющем собой смесь оксидов алюминия, титана и марганца при следующем тесовом соотношении:

$Al_2O_3 : TiO_2 : MnO_2 = 1 : (0,0002 - 0,05) : (0,0004 - 0,0015)$. При этом катализатор имеет следующее соотношение компонентов, мас. %:

Платина - 0,2-0,5
Рений - 0,015 - 0,8
Хлор - 0,8 - 1,4
Носитель - До 100

или
Платина - 0,2 - 0,5
Рений - 0,015 - 0,8
Хлор - 0,8 - 1,4
Промотор - 0,02 - 1,5
Носитель - До 100

В качестве промотора используют

палладий, или иридий, или цинк, или медь, или олово, или хром, или фосфор, или цирконий.

Отличительными признаками являются: состав носителя катализатора и соотношении компонентов в носителе.

Такой катализатор обладает высокой стабильностью.

Получают его путем осаждения из раствора алюмината натрия и гидролизных солей титана и марганца в присутствии азотной кислоты при pH 7,5 - 9,2, температуре 15 - 60°C, старения в течение 1 - 3 ч при 60 - 120°C и pH 9,2 - 9,6, промывки полученного осадка, формовки с пептизацией азотной кислотой, сушки при комнатной температуре 24 часа, при 120°C - 6 ч и прокаливания в токе сухого воздуха при 500 - 550°C и течение 4 часов.

На полученный носитель наносят пропиткой при комнатной температуре 1 час и при 80°C в течение 1 часа активные компоненты. Затем катализатор сушат и прокаливают при тех же условиях, что и носитель.

Катализаторы испытывали в процессе риформинга прямогонной бензиновой фракции в последовательно соединенных реакторах проточного типа под давлением водорода с циркуляцией водородсодержащего газа (ВСГ). Катализаторы восстанавливали в токе водорода при температуре 450°C в течение 6 ч и подавали сырье с объемной скоростью 1,5 ч при циркуляции ВСГ 1500 nm^3/m^3 сырья.

В качестве сырья использовали прямогонную бензиновую фракцию 85 - 180 °C, имеющую следующие характеристики:

Плотность, $г/см^3$ - 0,746
Фракционный состав, 0°C начало кипения - 105

10 об.% - 116
50 об.% - 128
90 об.% - 149
95 об.% - 157
Конец кипения - 172

Октановое число по м.м., п. - 41
Содержание серы, ppm - 0,5

Процесс риформинга проводили при температуре 500°C, давлении 2,0 МПа.

Высокая стабильность предложенного катализатора иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1

Для приготовления носителя катализатора берем 768,23 г маточного раствора алюмината натрия, содержащего 13 мас.% Al_2O_3 , добавляем туда 8,75 г титана треххлористого и 0,164 г марганца азотнокислого. К полученной смеси при постоянном перевешивании добавляем по каплям 1M раствор азотной кислоты до pH раствора 8,0, поднимаем температуру до 50 °C и выдерживаем до полного осаждения гидроксида алюминия. Затем проводим старение осадка при 80°C и pH 9,4 в течение 2 часов. Полученный осадок промываем дистиллированной водой, пептизируем 1 мл азотной кислоты, формуем экструдаты, которые сушим 24 ч при комнатной температуре, 6 ч - при 120°C и прокаливаем в токе сухого воздуха 4 ч при 530°C.

Полученный носитель имеет состав,

мас. %:

Оксид алюминия - 97,42

Оксид титана - 2,5

Оксид марганца - 0,08

Этот носитель пропитывали 100 мл раствора активных компонентов, содержащих 0,60 г платинахлористоводородной кислоты, 0,47 г рениевой кислоты, 1,55 г 40%-ного раствора соляной кислоты и 0,5 г уксусной кислоты. При постоянном перевешивании носитель выдерживали 1 ч при комнатной температуре и 1 ч при 80°C. Катализатор сушили и прокачивали при тех же условиях, что и носитель.

Полученный катализатор имел состав, мас. %:

Платина - 0,35

Рений - 0,35

Хлор - 1,0

Носитель - 98,30

Результаты испытания представлены в таблице.

Пример 2

Носитель и катализатор готовили и испытывали по примеру 1 с той разницей, что для приготовления носителя брали: 768,8 г маточного раствора алюмината натрия, 0,03 г титана треххлористого и 0,082 г марганца азотнокислого, при этом pH раствора было равно 7,5, температура - 60°C, старение проводили при 102°C и pH 9,2 в течение 1 ч. При приготовлении катализатора пропиточный раствор содержал: 0,42 г платинахлористоводородной кислоты, 1,08 г рениевой кислоты и 1,5 г 40%-ного раствора соляной кислоты.

Прокаливание носителя и катализатора проводили при 500°C. Готовый катализатор имел состав, мас. %:

Платина - 0,2

Рений - 0,8

Хлор - 0,8

Носитель состава, мас. %: - 98,2

Оксид алюминия - 99,94

Оксид титана - 0,02

Оксид марганца - 0,04

Результаты испытания представлены в таблице.

Пример 3

Носитель и катализатор готовили по примеру 1 с той разницей, что для приготовления носителя брали: 767,3 г маточного раствора алюмината натрия, 12,0 г титана четыреххлористого и 0,22 г хлорида марганца, при этом pH раствора было равно 9,2, температура - 15°C, старение проводили при 60°C и pH 9,6 в течение 3 часов. При приготовлении катализатора пропиточный раствор содержал 1,05 г платинахлористоводородной кислоты, 0,02 г рениевой кислоты и 2,13 г 40%-ного раствора соляной кислоты. Прокаливание носителя и катализатора проводили при 550°C.

Готовый катализатор имел состав, мас. %:

Платина - 0,5

Рений - 0,015

Хлор - 1,4

Носитель состава, мас. % - 98,085

Оксид алюминия - 94,85

Оксид титана - 5,0

Оксид марганца - 0,15

Результаты испытания представлены в таблице.

Пример 4

Носитель катализатора готовили по примеру 1, а при приготовлении катализатора пропиточный раствор содержал: - 0,74 г платинахлористоводородной кислоты, 0,47 г рениевой кислоты, 1,33 г палладия двуххлористого и 0,22 г 40%-ного раствора соляной кислоты.

Готовый катализатор имел состав, мас. %:

Платина - 0,35

Рений - 0,35

Палладий - 0,8

Хлор - 1,0

Носитель - 97,5

Результаты испытания представлены в таблице.

Пример 5

Носитель и катализатор на его основе готовили по примеру 1 с той разницей, что при приготовлении катализатора пропиточный раствор содержал: 0,42 г платинахлористоводородной кислоты, 1,08 г рениевой кислоты, 0,035 г хлорида иридия (IV) и 1,4 г 40%-ного раствора соляной кислоты.

Готовый катализатор имел состав, мас. %:

Платина - 0,2

Рений - 0,8

Иридий - 0,02

Хлор - 0,8

Носитель - 98,18

Результаты опыта представлены в таблице.

Пример 6

Носитель и катализатор готовили по примеру 1 с той разницей, что при приготовлении катализатора пропиточный раствор содержал: 1,05 г платинахлористоводородной кислоты, 0,27 г рениевой кислоты, 0,63 г хлорида цинка и 1,3 г 40%-ного раствора соляной кислоты.

Готовый катализатор имел состав, мас. %:

Платина - 0,5

Рений - 0,2

Цинк - 0,3

Хлор - 1,4

Носитель - 97,6

Результаты опыта представлены в таблице.

Пример 7

Носитель и катализатор готовили по примеру 1 с той разницей, что при приготовлении катализатора пропиточный раствор содержал: 0,74 г платинахлористоводородной кислоты, 0,47 г рениевой кислоты, 0,64 г хлорида меди и 0,7 г 40%-ного раствора соляной кислоты.

Готовый катализатор имел состав, мас. %:

Платина - 0,35

Рений - 0,35

Медь - 0,3

Хлор - 1,0

Носитель - 98,0

Результаты опыта представлены в таблице.

Пример 8

Носитель и катализатор готовили по примеру 1 с той разницей, что при приготовлении катализатора пропиточный раствор содержал: 0,74 г платинахлористоводородной кислоты, 0,47 г рениевой кислоты и 3,98 г олова четыреххлористого.

Готовый катализатор имел состав, мас. %:

Платина - 0,35

Рений - 0,35

Олово - 1,5
Хлор - 1,0
Носитель - 96,8
Результаты опыта представлены в таблице.

Пример 9

Носитель и катализатор готовили по примеру 1 с той разницей, что пропиточный раствор содержал: 0,74 г платинахлористоводородной кислоты, 0,47 г рениевой кислоты и 5,21 г хлористого (III).

Готовый катализатор имел состав, мас. %:

Платина - 0,35

Рений - 0,35

Хром - 0,8

Хлор - 1,0

Носитель - 97,5

Результаты испытания представлены в таблице.

Пример 10

Носитель и катализатор готовили по примеру 1 с той разницей, что пропиточный раствор содержал: 0,74 г платинахлористоводородной кислоты, 0,47 г рениевой кислоты, 2,21 г ортофосфорной кислоты и 1,55 г 40%-ного раствора соляной кислоты. Готовый катализатор имел состав, мас. %:

Платина - 0,35

Рений - 0,35

Фосфор - 0,7

Хлор - 1,0

Носитель - 97,6

Результаты испытания представлены в таблице.

Пример 11

Носитель катализатора готовили по примеру 1 с той разницей, что пропиточный раствор содержал: 0,74 г платинахлористоводородной кислоты, 0,47 г рениевой кислоты, 2,98 г циркония азотнокислого и 1,45 г 40%-ного раствора соляной кислоты.

Готовый катализатор имел состав, мас. %:

Платина - 0,35

Рений - 0,35

Цирконий - 0,8

Хлор - 1,0

Носитель - 97,5

Результаты испытания представлены в таблице.

Пример 12 (сравнительный)

Носитель и катализатор готовили по примеру 1 с той разницей, что при приготовлении носителя брали 0,0047 г титана треххлористого.

Готовый катализатор имел состав, мас. %:

Платина - 0,35

Рений - 0,35

Хлор - 1,0

Носитель состава, мас. %: - 98,3

Оксид алюминия - 99,91

Оксид титана - 0,01

Оксид марганца - 0,08

Результаты испытания представлены в таблице.

Пример 13 (сравнительный)

Носитель и катализатор готовили по примеру 1 с той разницей, что при приготовлении носителя брали 8,25 г титана треххлористого. Готовый катализатор имел состав, мас. %:

Платина - 0,35

Рений - 0,35

Хлор - 1,0

Носитель состава, мас. %: - 98,3

Оксид алюминия - 94,42

Оксид титана - 5,5

Оксид марганца - 0,08

Результаты испытания представлены в таблице.

Пример 14 (сравнительный)

Носитель и катализатор готовили по примеру 1 с той разницей, что при приготовлении носителя брали: 0,041 г марганца азотнокислого.

Готовый катализатор имел состав, мас. %:

Платина - 0,35

Рений - 0,35

Хлор - 1,0

Носитель состава, мас. %: - 98,3

Оксид алюминия - 99,93

Оксид титана - 0,05

Оксид марганца - 0,02

Результаты испытания представлены в таблице.

Пример 15 (сравнительный)

Носитель и катализатор готовили по примеру 1 с той разницей, что при приготовлении носителя брали 0,41 г марганца азотнокислого. Готовый катализатор имел состав, мас. %:

Платина - 0,35

Рений - 0,35

Хлор - 1,0

Носитель состава, мас. %: - 98,3

Оксид алюминия - 99,75

Оксид титана - 0,05

Оксид марганца - 0,2

Результаты испытания представлены в таблице.

Пример 16 (по прототипу)

Экструдаты оксида алюминия помещали в раствор рениевой кислоты при pH 5,0 и выдерживали при постоянном перемешивании 2 ч при 25°C, затем температуру поднимали до 75°C, а избыточное давление до 0,04 МПа. После 2-х часовой выдержки раствор сливали, а полученную композицию сушили и прокаливали как в примере 1. Количество рениевой кислоты рассчитывали исходя из весовых коэффициентов $xAl_2O_3 \cdot yRe_2O_7$, где $x=1,0$; $y=1,7 \cdot 10^{-4}$. Полученный носитель пропитывали раствором

платинахлористоводородной кислоты, сушили и прокаливали в условиях примера 1. Готовый катализатор имел состав, мас. %:

Платина - 0,35

Хлор - 1,0

Носитель - 98,65

Его испытывали в условиях примера 1. Результаты испытания представлены в таблице.

Как видно из таблицы, предложенный катализатор обладает высокой стабильностью (пр. 1 - 11). Однако это достижимо только при заявленном соотношении оксида алюминия, оксида титана и оксида марганца.

Так, при снижении соотношения (пр. 12 и 14) стабильность катализатора падает, а при увеличении соотношения больше заявленного (пр. 13 и 15) снижается еще и активность.

Формула изобретения:

1. Катализатор для риформинга бензиновых фракций, содержащий платину, рений, хлор на оксидном носителе,

отличающийся тем, что в качестве носителя используется композиция оксидов алюминия, титана и марганца при массовом соотношении $Al_2O_3 : TiO_2 : MnO_2 = 1 : (0,0002 - 0,05) : (0,0004 - 0,0015)$.

2. Катализатор по п.1, отличающийся тем, что он имеет следующее соотношение компонентов, мас. %:

Платина - 0,2 - 0,5

Рений - 0,015 - 0,8

Хлор - 0,8 - 1,4

Носитель - До 100

или

Платина - 0,2 - 0,5

Рений - 0,015 - 0,8

Хлор - 0,8 - 1,4

Промотор - 0,02 - 1,5

Носитель - До 100

3. Катализатор по пп.1 и 2, отличающийся тем, что в качестве промотора используется палладий, или иридий, или цинк, или медь, или олово, или хром, или фосфор, или цирконий.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

RU 2145518 C1

RU 2145518 C1

Состав катализаторов и результаты их испытания.

Пример №№	Соотношение оксидов в носителе $Al_2O_3 \cdot TiO_2 \cdot MnO_2$	Количество активных компонентов, мас. %			Октановое число катализатора, п.м.м.	
		платина	рений	хлор	промотор	через 24 ч
1	1:0,0005:0,0008	0,35	0,35	1,0	-	88,5
2	1:0,002:0,0004	0,2	0,8	0,8	-	88,6
3	1:0,05:0,0015	0,5	0,015	1,4	-	88,3
4	1:0,0005:0,0008	0,35	0,35	1,0	Pd-0,8	88,4
5	1:0,0005:0,0008	0,2	0,8	0,8	Ir-0,02	88,5
6	1:0,0005:0,0008	0,5	0,2	1,4	Zn-0,3	88,5
7	1:0,0005:0,0008	0,35	0,35	1,0	Cu-0,3	88,5
8	1:0,0005:0,0008	0,35	0,35	1,0	Sn-1,5	88,3
9	1:0,0005:0,0008	0,35	0,35	1,0	Cr-0,8	88,3
10	1:0,0005:0,0008	0,35	0,35	1,0	P-0,7	88,4
11	1:0,0005:0,0008	0,35	0,35	1,0	Zr-0,8	88,4
12 ср.	1:0,0001:0,0008	0,35	0,35	1,0	-	88,3
13 ср.	1:0,055:0,0008	0,35	0,35	1,0	-	85,1
14 ср.	1:0,0005:0,0002	0,35	0,35	1,0	-	86,8
15 ср.	1:0,0005:0,002	0,35	0,35	1,0	-	88,3
16 пр.	соединение $xAl_2O_3 \cdot yRe_2O_7$	0,35	-	1,0	-	86,2
						88,4
						88,5
						88,5
						88,3
						88,3
						88,4
						88,4
						88,4
						88,3
						88,3
						88,3
						88,3
						85,1
						86,0
						86,0
						85,0
						84,8